

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 3 年 2 月 2 7 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 3 - 0 5 0 6 7 7
Application Number:

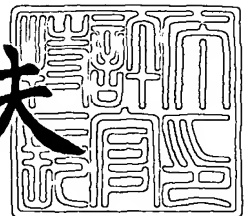
[ST: 10/C]: [J P 2 0 0 3 - 0 5 0 6 7 7]

出 願 人 東 芝 セ ラ ミ ッ ク ス 株 式 会 社
Applicant(s):

2 0 0 3 年 8 月 6 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今 井 康 夫



出証番号 出証特 2 0 0 3 - 3 0 6 3 1 4 5

【書類名】 特許願

【整理番号】 TSA3006P

【提出日】 平成15年 2月27日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【国際特許分類】 B01J 35/02
B01J 21/06

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 周 忠華

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 徳岳 文夫

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 近藤 浩之

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 山口 博

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県秦野市曾屋 3 0 番地 東芝セラミックス株式会
社 開発研究所内

【氏名】 石井 辰也

【特許出願人】

【識別番号】 000221122

【氏名又は名称】 東芝セラミックス株式会社

【代理人】

【識別番号】 100101878

【弁理士】

【氏名又は名称】 木下 茂

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2002-271576

【出願日】 平成14年 9月18日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 063692

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9204946

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 可視光活性型光触媒

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 二酸化チタンに、C、H、N、S から選ばれた少なくとも 2 種類がドーピングされていることを特徴とする可視光活性型光触媒。

【請求項 2】 二酸化チタンに、C、H、S から選ばれた少なくとも 1 種類および N がドーピングされていることを特徴とする可視光活性型光触媒。

【請求項 3】 二酸化チタンに、C、H および N がドーピングされていることを特徴とする可視光活性型光触媒。

【請求項 4】 前記ドーピングされた N の濃度は、700 w t p p m 以上 10,000 w t p p m 以下であることを特徴とする請求項 1 から請求項 3 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 5】 前記ドーピングされた N は、Ti-N-O または Ti-N-Ti の結合状態で、二酸化チタンの Ti と結合していることを特徴とする請求項 1 から請求項 4 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 6】 前記結合状態のうち、Ti-N-Ti の結合状態の方が多いことを特徴とする請求項 5 記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 7】 前記ドーピングされた N は、昇温過程で N_2 として脱離され、該 N_2 脱離ピーク温度が 700℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 6 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 8】 前記ドーピングされた H は、昇温過程で H_2 として脱離され、該 H_2 脱離ピーク温度が 700℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 7 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 9】 前記ドーピングされた C は、昇温過程で CO_2 として脱離され、該 CO_2 脱離ピーク温度が 700℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 8 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 10】 昇温過程で質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が 6.8 である成分が脱離され、該成分の脱離ピーク温度が 700℃ 以上であることを特徴とする請求項 1 から請求項 9 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 11】 長径 10 nm 以上 60 nm 以下の長球状の粒子からなることを特徴とする請求項 1 から請求項 10 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【請求項 12】 前記光触媒の粒子 0.2 g を 10 cm 四方に均一層とした試料を容積 1 l のガスバッグ内に入れ、当イソプロパノールガス濃度を 1500 ppm ± 150 ppm とし、前記試料に、紫外線が遮光された蛍光灯光を、波長 420 nm における強度 0.5 mW/cm² で 1 時間照射後、生成したアセトンガス濃度が 500 ppm 以上となるものであることを特徴とする請求項 1 から請求項 11 までのいずれかに記載の可視光活性型光触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、可視光活性型光触媒に関し、より詳細には、可視光の照射に対して活性を示し、このような光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等に好適に用いることができる可視光活性型光触媒に関する。

【0002】

【従来の技術】

二酸化チタン等の半導体粒子に、そのバンドギャップ以上のエネルギーを有する光を照射すると、光励起により生成した電子および正孔が、該半導体粒子表面に移動し、周囲に存在するイオン種や分子種に作用して、光触媒反応と呼ばれる様々な反応を引き起こす。

特に、二酸化チタン微粒子は、その表面に生じた正孔が、強力な酸化力を有していることから、塗料、繊維製品、シックハウスの解消、工業排水・排ガスの無害化処理剤等への応用が種々提案されており、一部は既に実用化されている。

【0003】

従来、光触媒技術分野において使用されている二酸化チタン微粒子は、アナターゼ型またはルチル型の結晶質である。

アナターゼ型またはルチル型の二酸化チタンのバンドギャップは、それぞれ 3.2 eV (波長 387.5 nm に相当) または 3.0 eV (波長 413.3 nm に相当) であるため、励起光としては、それぞれ波長 387.5 nm 以下または波長 413.3 nm 以下の短波長光、すなわち、紫外線以外の光は利用されていなかった。

【0004】

このため、前記結晶質の二酸化チタンは、光の中に紫外線がほとんど存在しない屋内等で使用される内装塗料、繊維製品、シックハウス解消剤等の用途においては、機能を果たすことは困難であり、實際上、用途範囲は制限されていた。

これに対して、最近では、太陽光および人工光を効率よく利用する目的で、可視光の照射により触媒活性を示す二酸化チタンの開発が種々検討されるようになってきた。

【0005】

例えば、特許文献 1 には、高減圧下で、水素プラズマ処理、希ガス類元素プラズマ処理を行ったり、希ガス類元素のイオン注入、または、真空下での高温加熱等の方法を用いて、アナターゼ型の二酸化チタンの結晶格子構造を酸素欠乏型とし、これにより、可視領域の光照射での触媒活性を発現させた可視光活性型光触媒およびその製法が開示されている。

【0006】

また、二酸化チタンに窒素ドーピングすることによる可視光応答型の二酸化チタン光触媒もある (非特許文献 1 参照)。例えば、特許文献 2 には、結晶内に窒素が存在する特定の二酸化チタン結晶が可視光の照射に対して触媒活性を示すことが開示されている。

窒素ドーピングされた二酸化チタンは、ドーピングされた窒素が、格子間の隙間に入った状態、または、格子酸素のサイトに窒素が置換された形で入っている状態の構造となっている。

このような窒素ドーピングされた二酸化チタンは、塩化チタン溶液をアンモニア水中で加水分解することにより、または、二酸化チタンをアンモニアガス中で加熱することにより合成することができる。

【0007】

上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンにおいては、酸素欠乏欠陥またはTi-Nの結合により、二酸化チタン光触媒に可視光活性がもたらされると考えられる。

【0008】**【特許文献1】**

特許第3252136号公報

【特許文献2】

特開2001-190953号公報

【非特許文献1】

“Nikkei Mechanical 2001.10”, no. 565, p. 36-45

【0009】**【発明が解決しようとする課題】**

しかしながら、上記した酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンは、可視光による光触媒活性が必ずしも十分に高いとは言えず、また、光触媒活性の安定性に劣る等の課題を有していた。

【0010】

例えば、窒素ドーピングされた二酸化チタンのTi-N結合に基づくXPS（X線光電子分光法）分析によるピークは、空気中での熱処理により消失するという報告もあることから、上記のような技術的課題が生じる原因としては、空気と接触している粒子表面においては、酸素欠乏欠陥またはTi-N結合が不安定であることによるものと推測される。

【0011】

本発明は、上記技術的課題を解決するためになされたものであり、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒を提供することを目的とするものである。

【0012】**【課題を解決するための手段】**

本発明に係る可視光活性型光触媒は、二酸化チタンに、C、H、N、Sから選

ばれた少なくとも 2 種類がドーピングされていることを特徴とする。

このように構成された可視光活性型光触媒は、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンによる可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示し、しかも、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

【0013】

また、本発明に係る可視光活性型光触媒の他の態様としては、二酸化チタンに、C、H、Sから選ばれた少なくとも 1 種類およびNがドーピングされていることを特徴とする。

このように、Nを必須のドーパントとして、それ以外に、C、H、Sから選ばれた少なくとも 1 種類をドーピングすることにより、より優れた可視光活性を示すことができる。

上記可視光活性型触媒の中でも、特に、二酸化チタンに、C、HおよびNがドーピングされているものが好適である。

【0014】

本発明に係る可視光活性型光触媒においては、ドーピングされたNの濃度は、700 wt ppm以上10,000 wt ppm以下であることが好ましい。

より多くのNがドーピングされ、二酸化チタンと強固に結合していることにより、優れた可視光活性を示すことができる。

【0015】

また、前記ドーピングされたNは、Ti-N-OまたはTi-N-Tiの結合状態で、二酸化チタンのTiと結合していることが好ましく、これらの結合状態のうち、Ti-N-Tiの結合状態の方が多いことがより好ましい。

ここで、Ti-N-Oは、NがTiO₂結晶の格子間に入っている状態であり、また、Ti-N-Tiは、TiO₂結晶中の酸素が窒素に置換され、NがTiO₂結晶中の酸素の位置に入っている状態であることを意味する。

このような結合状態を有していることにより、二酸化チタンのTiとドーピングされたNの結合がより強力であり、安定した触媒作用を発揮することができる。

【0016】

さらに、前記ドーピングされたNは、昇温過程でN₂として脱離され、該N₂脱離ピ

ーク温度が700℃以上であることが好ましい。

このような高温域における脱離ピークの存在は、ドーパされたNが、二酸化チタンと強固な結合状態を有していることを意味するものであり、優れた可視光活性を示す一因となっていると考えられる。

【0017】

同様の理由から、前記ドーパされたHは、昇温過程で H_2 として脱離され、該 H_2 脱離ピーク温度が700℃以上であることが好ましい。

また、前記ドーパされたCは、昇温過程で CO_2 として脱離され、該 CO_2 脱離ピーク温度が700℃以上であることが好ましい。

さらに、昇温過程で質量数 m とイオンの電荷数 e の比 m/e が68である成分が脱離され、該成分の脱離ピーク温度が700℃以上であることが好ましい。

【0018】

また、前記可視光活性型光触媒は、長径10nm以上60nm以下の長球状の粒子からなるものが好ましい。

本発明においては、上記のような優れた可視光活性を示す光触媒は、一次粒子が上記のような形状として好適に得ることができる。

【0019】

前記可視光活性型光触媒は、該光触媒の粒子0.2gを10cm四方に均一層とした試料を容積1lのガスバッグ内に入れ、当初イソプロパノールガス濃度を1500ppm±150ppmとし、前記試料に、紫外線が遮光された蛍光灯光を、波長420nmにおける強度0.5mW/cm²で1時間照射後、生成したアセトンガス濃度が500ppm以上となるものであることが好ましい。

上記のようなイソプロパノール（IPA）酸化反応による光触媒活性評価法によって、本発明に係る可視光活性型光触媒が、可視光照射に対して優れた光触媒活性を示すものであることの明確化を図ることができる。

したがって、本発明に係る可視光活性型光触媒は、上記のようなIPA酸化活性を示すことにより、可視光照射下において、シックハウスの原因とされているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する等の優

れた機能を発揮することができる。

【 0 0 2 0 】

【発明の実施の形態】

以下、本発明をより詳細に説明する。

本発明に係る可視光活性型光触媒は、二酸化チタンに、C、H、N、Sから選ばれた少なくとも2種類がドーピングされているものである。

このような2種類以上の元素がドーピングされた二酸化チタンは、従来の酸素欠乏型または窒素ドーピングされた二酸化チタンとは異なる構成を有しており、このような従来の可視光活性型光触媒に比べて、より優れた光触媒活性を示すものである。しかも、その光触媒活性の安定性、持続性に優れており、空気と接触した場合であっても容易に失活することはない。

なお、紫外線照射に対する光触媒活性も、従来の二酸化チタン光触媒と同程度以上の性能を示す。

【 0 0 2 1 】

また、前記可視光活性型光触媒においては、Nを必須のドーパントとして、それ以外に、C、H、Sから選ばれた少なくとも1種類をドーピングすることにより、より優れた可視光活性を示すことができる。

特に、C、HおよびNがドーピングされたものが好ましい。

【 0 0 2 2 】

前記可視光活性型光触媒における二酸化チタン成分の含有量は、80wt%以上であることが好ましく、より好ましくは、95wt%以上である。

二酸化チタン成分の含有量が80wt%未満である場合は、十分な光触媒活性が得られない。

したがって、20wt%未満の範囲であれば、二酸化チタンの可視光照射による光触媒活性を損なわない限り、他の無機化合物等を混合した複合粒子を用いることができる。

二酸化チタンに混合される無機化合物としては、例えば、シリカ、アルミナ、ジルコニア、マグネシア、酸化亜鉛等を挙げることができる。

【 0 0 2 3 】

前記二酸化チタンには、ルチル型（正方晶系）、アナターゼ型（正方晶系）、ブルッカイト型（斜方晶系）の3種の変態があり、いずれもチタン原子に酸素原子が6配位した、ゆがんだ八面体の稜が共有された構造を有している。本発明においては、このうち、光触媒活性を発現させる観点から、ルチル型またはアナターゼ型のものを用いることが好ましく、特に、アナターゼ型が好ましい。

【0024】

本発明においては、この二酸化チタンを主成分とする粒子に、C、H、N、Sから選ばれた少なくとも2種類の元素をドーピングすることにより、可視光活性型光触媒を得る。前記ドーパントのうち、Nは必須ドーパントとすることが、より好ましい。

ドーパント濃度は、Nについては、50 wt ppm以上27,000 wt ppm以下であることが好ましく、より好ましくは、700 wt ppm以上10,000 wt ppm以下である。特に、1,500 wt ppm以上5,000 wt ppm以下であることが好ましい。

前記Nの濃度が50 wt ppm未満である場合は、可視光照射に対する十分な光触媒活性が得られず、特に、初期活性の立ち上がりが遅く、しかも、立ち上がり勾配が小さく、可視光の強度や用途等によっては、その目的を十分に達成することが困難な場合がある。

また、N以外の各ドーパント濃度は、C、Sは50～1500 wt ppm程度、Hは1～50 wt ppm程度であることが好ましい。

【0025】

上記各ドーパントのドーピング方法は、特に限定されるものではなく、通常、この種のドーピングにおいて用いられる、熱拡散法、レーザドーピング法、プラズマドーピング法、イオン注入法等の方法を採用して差し支えない。

具体的には、イオン注入装置を用いて、窒素アニオンや炭素アニオン源等からの加速イオンを二酸化チタンターゲットに打ち込む方法により行うことができる。

また、窒素および炭素ドーピングの場合には、シアン（HCN）、シアン酸もしくはイソシアン酸（HOCN）、低級アミン（RNH₂、R₂NH、R₃N）、アゾ

、ジアゾ化合物等を含有する溶液、または、これらとアンモニア (NH_3) とを含有する溶液中で、塩化チタン (TiCl_4) 等の溶液状ハロゲン化チタンを加水分解する方法を用いることもできる。あるいはまた、シアン、シアン酸またはイソシアン酸、低級アミン等またはこれらとアンモニアとを含有する窒素またはアルゴン等の不活性ガス気流中で、または、各種炭化水素とアンモニアとの混合ガス気流中で、二酸化チタンを熱処理 (アニール) する方法等によっても行うことができる。

【0026】

なお、前記ドーパントは、それぞれ別の化合物の分解によってドーピングしてもよい。このとき、各ドーパントのドーピングは、同時でも、逐次でもよく、また、ドーピング時期についても、その態様に応じて、粒子形成時または形成後のいずれであってもよい。

【0027】

前記二酸化チタン (TiO_2) は、化学量論的には、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数は 2 個である。

本発明においては、このような化学量論的な化学組成からなる二酸化チタンに、前記ドーパントをドーピングすることにより、1 個のチタン原子に結合している酸素原子数が、化学量論的な数である 2 個よりもずれた、すなわち、非化学量論的な数を有するような構造とすることが好ましい。

二酸化チタンがこのような構造をとることにより、可視光照射に対する高い光触媒活性を発揮することができるものと考えられる。

具体的には、1 個のチタン原子に対して結合している酸素原子数は、1.90 以上 2.00 以下となることが好ましい。

【0028】

したがって、N がドーピングされた場合、この N は、 TiO_2 結晶の格子間に入っている状態、すなわち、 $\text{Ti}-\text{N}-\text{O}$ の結合状態で、二酸化チタンの Ti と結合していることが好ましい。あるいはまた、 TiO_2 結晶中の酸素が窒素に置換され、前記ドーピングされた N は、 TiO_2 結晶中の酸素の位置に入っている状態、すなわち、 $\text{Ti}-\text{N}-\text{Ti}$ の結合状態で、二酸化チタンの Ti と結合していること

が好ましい。

これらの結合状態のうち、 $Ti-N-Ti$ の方が多いことがより好ましい。

【0029】

図1および図2に、可視光活性型光触媒粒子においてドーピングされたNの結合状態の解析結果を示す。これらは、Arイオンを用いたスパッタエッチング後の粒子についてXPS分析を行ったものであり、図1は本発明品、図2は従来品（Nドーピング型）について示したものである。

【0030】

なお、XPS分析の測定条件は、以下のとおりである。

装置 : Kratos社 AXIS-Ultra
励起X線源 : モノクロAl-K α 線 (1486.6 eV)
光電子検出角度 : 90° (試料表面から)
検出深さ : <10 nm
帯電中和銃 : 使用 (低速電子を照射)

【0031】

図1および図2において、1番右側のピークは、 $Ti-N-Ti$ の結合状態にあるNの濃度を表している。また、中央部分のピークは、 $Ti-N-O$ の結合状態にあるNの濃度を表している。

なお、1番左側のピークは、 NH_x の形で光触媒粒子の表面に吸着されているNの濃度を表しており、 Ti との強固な結合を有しているものではない。

図1と図2との比較から明らかなように、本発明品については、二酸化チタンのOがNに置き換わった $Ti-N-Ti$ の結合状態が多く検出され、また、 $Ti-O$ の隙間に入り込んだ状態である $Ti-N-O$ の結合状態も従来品よりも多く検出されている。

本発明に係る可視光活性型光触媒は、このような結合状態を有していることから、二酸化チタンの Ti とドーピングされたNの結合は強力であり、安定した触媒作用を発揮することができると言える。

【0032】

また、図3～図6に、本発明に係る可視光活性型光触媒の昇温脱離法（TPD

; Temperature Programed Desorption) による各種脱離ガスのスペクトルを示す。脱離ガスは、それぞれ、図3が N_2 、図4が H_2 、図5が CO_2 、図6が $m/e = 68$ である成分について示したものである。

【0033】

なお、TPDの測定条件は、以下のとおりである。

装置 : 昇温脱離ガス分析装置 (TPD, Model
: Thermo Plus TPD type V)
試料形態 : 粉末試料をPtセル (直径6mm、高さ2.5mm) に充填
測定温度範囲 : $40 \sim 900^\circ C$
昇温速度 : $10^\circ C/min$.
測定モードTIC (スキャン) : $m/e = 1 \sim 100$
測定開始真空度 : $\leq 2.0 \times 10^{-6} Pa$

【0034】

図3～図6に示したとおり、 N_2 、 H_2 、 CO_2 、 $m/e = 68$ である成分はいずれも、 $700^\circ C$ 以上において脱離ピークが認められる。

このように、 $700^\circ C$ 以上の高温域に観測される脱離ピークは、光触媒粒子の構造の一部を形成しているN、H、Cが放出されたことによるものと推測される。

すなわち、本発明に係る可視光活性型光触媒においては、ドーピングされたN、H、Cは、二酸化チタンと、より強固な結合状態を有している。

なお、 $700^\circ C$ 未満の低温域においても、ピークは観測されるが、これらは、光触媒粒子の表面に吸着された NH_3 、 H_2O 等に起因するガスが放出されたものであり、実質的な粒子構造に寄与するN、H、Cによるものではない。

【0035】

また、図6は、上記のように $m/e = 68$ である成分についてのスペクトルを示したものであるが、具体的な物質名は未だ不明である。

しかしながら、図6からも明らかなように、この物質については、脱離ピーク

温度が、従来品（Nドープ型）においては約 3 7 0 ℃であるのに対して、本発明品においては 7 0 0 ℃以上である。

したがって、本発明品においては、この $m/e = 68$ である成分が二酸化チタンと強固に結合しており、このことが、優れた可視光活性を示す要因となっていると考えられる。

【0 0 3 6】

前記可視光活性型光触媒粒子の粒径は、十分な光触媒活性および溶媒への分散性等の観点から、 $1\ \mu\text{m}$ 以下であることが好ましく、特に、一次粒子が、長径 1 0 nm 以上 1 0 0 nm 以下の長球状であることが好ましい。前記粒子の長径は 3 0 ～ 4 0 nm 程度であることがより好ましい。

このような粒径範囲にある二酸化チタン光触媒粒子は、微粒子であるため、塗料用途等にも、好適に用いることができる。

また、前記一次粒子は、短径と長径の比が 1 : 2 ～ 4 程度であることが好ましい。

【0 0 3 7】

本発明に係る可視光活性型光触媒は、可視光の照射下において、ホルムアルデヒド、イソプロパノール（IPA）等の酸化活性を示すものである。

特に、該光触媒の粒子 0. 2 g を 1 0 cm 四方に均一層とした試料を容積 1 l のガスバッグ内に入れ、当初イソプロパノールガス濃度を $1500\ \text{ppm} \pm 150\ \text{ppm}$ とし、前記試料に、紫外線が遮光された蛍光灯光を、波長 4 2 0 nm における強度 $0.5\ \text{mW}/\text{cm}^2$ で 1 時間照射後、生成したアセトンガス濃度が 5 0 0 ppm 以上となるものであることが好ましい。

IPA は酸化されると、アセトンを生成する。さらに、酸化反応が進行すると、最終的には、二酸化炭素と水を生成する。このような IPA の酸化反応は、光触媒活性を評価するための標準的な方法の一つとして用いられている。

【0 0 3 8】

一般に、二酸化チタン等の光触媒活性の評価方法としては、光触媒製品技術協議会の光触媒性能評価試験法 II b（ガスバッグ B 法）が用いられるが、このガスバッグ B 法は、紫外線照射による光触媒活性を評価するものである。

これに対して、本発明においては、可視光照射に対する光触媒活性を評価するために、上記のような独自の評価試験法を採用する。これにより、本発明に係る可視光活性型光触媒が、可視光照射に対して優れた光触媒活性を示すものであることの明確化を図ることができる。

【0039】

以下、本発明に係る可視光活性型光触媒の上記光触媒活性の評価試験法の具体例を説明する。

まず、光触媒粒子 0.2 g を水に分散させて、これを 10 cm × 10 cm の石英ガラス板に塗布し、50℃で一晩乾燥させ、これを試験試料とする。

次に、この試験試料を、容積 1 l のテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール（IPA）蒸気を含んだ空気を該テドラーバッグ内に 1 時間循環させ、光触媒粒子のガス吸着を飽和させる。

このテドラーバッグ内の IPA ガス濃度およびアセトンガス濃度をガスクロマトグラフィにより測定し、IPA ガス濃度が 1500 ppm ± 150 ppm、アセトンガス濃度が 0 ppm となるように試験ガスを調製し、この状態を可視光照射前（当初）の状態とする。

そして、前記テドラーバッグを、波長 410 nm 以下の紫外線をカットするフィルムを装着させた蛍光灯を用いて、波長 420 nm における光強度 0.5 mW/cm² の光を 1 時間照射後、IPA ガス濃度および IPA の酸化により生成したアセトンガス濃度を測定する。

本発明に係る可視光活性型光触媒は、このときのアセトンガス濃度が 500 ppm 以上となるものであることが好ましく、これにより、優れた可視光活性を示す光触媒であることを明示することができる。

【0040】

上記のような可視光の照射下における IPA の酸化反応の促進作用、すなわち、IPA 酸化活性を示すことは、シックハウスの原因とされているホルムアルデヒド等のアルデヒド類ガス、車の排ガス NO_x 等の環境汚染物質、ダイオキシン等の環境ホルモン等の人体を害する物質を分解・除去する能力を持つことを意味し、可視光活性型光触媒としての優れた機能が発揮されと言える。

【0 0 4 1】

【実施例】

以下、本発明を実施例に基づきさらに具体的に説明するが、本発明は下記の実施例により制限されるものではない。

[実施例]

窒素 3 0 0 0 w t p p m および炭素 1 5 0 w t p p m をドーブしたアナターゼ型二酸化チタン微粒子（短径約 1 0 n m、長径約 3 0 n m の長球状の一次粒子）を合成し、光触媒を作製した。

この光触媒について、可視光に対する光触媒活性を評価した。

【0 0 4 2】

この可視光活性評価試験は、下記の方法により行った。

まず、上記により合成した光触媒粒子 0. 2 g を水に分散させて、これを 1 0 c m × 1 0 c m の石英ガラス板に塗布し、5 0 ℃で一晩乾燥させ、これを試験試料とした。

次に、この試験試料を、容積 1 l のテドラーバッグに入れた後、イソプロパノール（I P A）蒸気を含んだ空気をテドラーバッグ内に 1 時間循環させ、光触媒粒子のガス吸着を飽和させて、試験ガスを調製した。

この試験ガスの I P A およびアセトンのガス濃度をガスクロマトグラフィ（Shimadzu G C - 8 A、カラム：島津パックドカラム S B S - 1 0 0）により測定したところ、I P A は 1 6 0 0 p p m、アセトンは未検出（N D）であった。この状態を可視光照射前（当初）の状態とした。

そして、前記テドラーバッグを、波長 4 1 0 n m 以下の紫外線を遮光するフィルム（富士写真フィルム株式会社製 UV Guard U G P 2 0 W L 1 0）を装着させた蛍光灯（Toshiba F L R 2 0 S, W / M）を用いて、波長 4 2 0 n m における光強度 0. 5 m W / c m² の光を 1 時間照射後、I P A ガス濃度および I P A の酸化により生成したアセトンガス濃度を測定した。

この結果を表 1 に示す。

【0 0 4 3】

[比較例 1]

市販の酸素欠乏型二酸化チタン微粒子（A社製）について、上記実施例と同様に、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表1に示す。

【0044】

[比較例2]

従来のNドーピング型二酸化チタン微粒子（B社製）について、上記実施例と同様に、可視光に対する光触媒活性を評価した。

この結果を表1に示す。

【0045】

【表1】

| 照射時間 | | 当初 | 1hr |
|-------|------------|------|------|
| 実施例 | IPA (ppm) | 1600 | 1180 |
| | アセトン (ppm) | ND | 800 |
| 比較例 1 | IPA (ppm) | 1600 | 1380 |
| | アセトン (ppm) | ND | 250 |
| 比較例 2 | IPA (ppm) | 1600 | 1250 |
| | アセトン (ppm) | ND | 430 |

【0046】

表1に示した評価結果から、窒素および炭素の2種類をドーピングした二酸化チタン光触媒粒子（実施例）は、可視光の照射によって、IPAの酸化反応により生成したアセトンガスが検出され、可視光に対する光触媒活性を示すことが認められた。

また、この本発明に係る光触媒は、可視光照射1時間後に検出された生成アセトンガスの量から、酸素欠乏欠陥型の市販品（比較例1）の3倍以上、また、Nドーピング型の従来品（比較例2）の約2倍もの優れた光触媒活性を示すことが認められた。

なお、光を照射しない暗条件においては、変化は観察されなかった。

【0047】

【発明の効果】

以上のとおり、本発明に係る可視光活性型光触媒は、従来の可視光活性型光触媒に比べて、可視光照射に対して高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性は、安定性、持続性に優れたものである。

このため、本発明に係る可視光活性型光触媒は、その光触媒活性を利用して、分解、除去、消臭、抗菌、防汚、防曇等の作用を奏することにより、塗料、繊維製品、シックハウス解消剤、工業排水・排ガス等の無害化処理剤等の様々な用途に好適に用いることができる。

【図面の簡単な説明】**【図 1】**

本発明に係る可視光活性型光触媒粒子について、ドーピングされた N の結合状態についての X P S 分析結果を示したものである。

【図 2】

従来品の可視光活性型光触媒粒子について、ドーピングされた N の結合状態についての X P S 分析結果を示したものである。

【図 3】

本発明に係る可視光活性型光触媒の昇温脱離法 (TPD) による N_2 のスペクトルを示したものである。

【図 4】

本発明に係る可視光活性型光触媒の昇温脱離法 (TPD) による H_2 のスペクトルを示したものである。

【図 5】

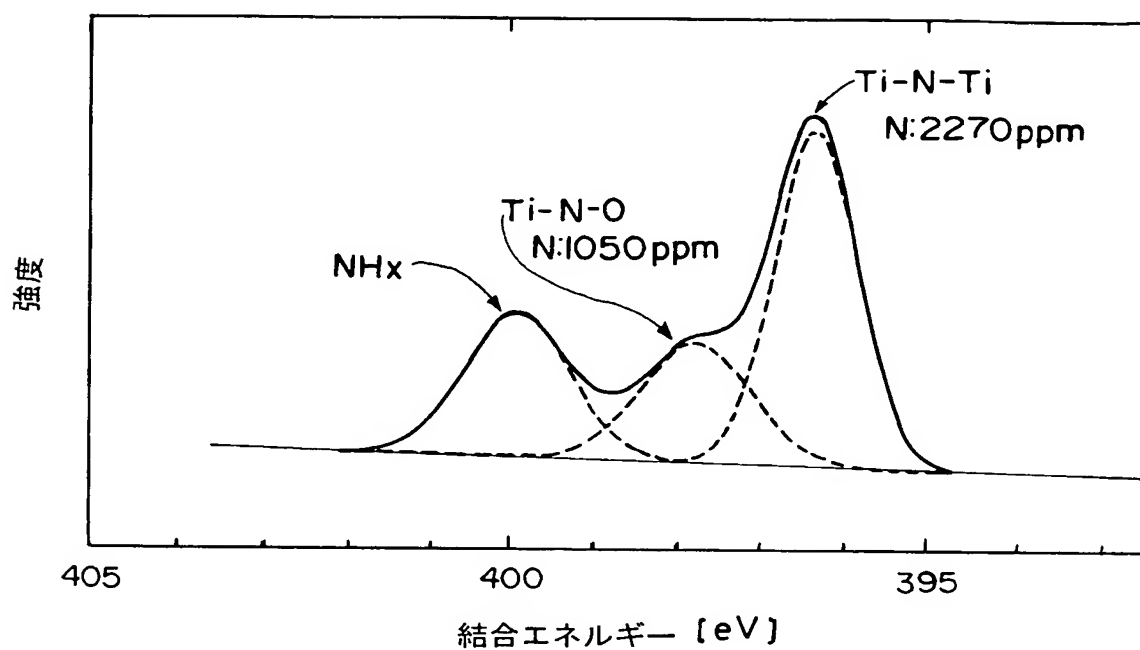
本発明に係る可視光活性型光触媒の昇温脱離法 (TPD) による CO_2 のスペクトルを示したものである。

【図 6】

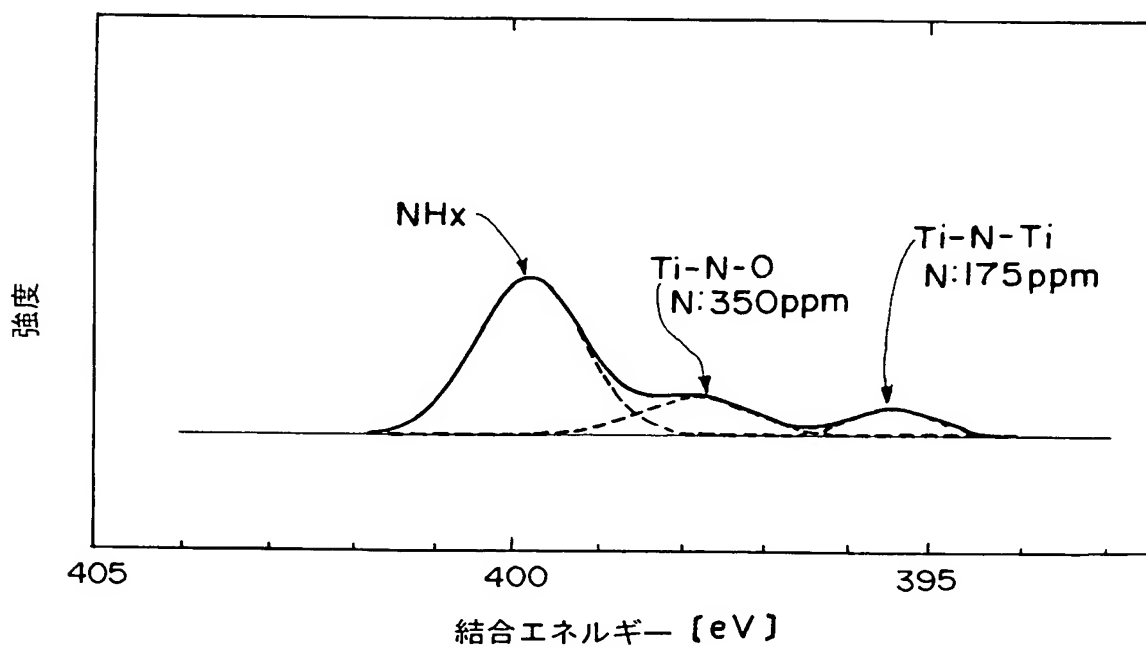
本発明に係る可視光活性型光触媒の昇温脱離法 (TPD) による質量数 m とイオンの電荷数 e の比 $m/e = 6.8$ である成分のスペクトルを示したものである。

【書類名】 図面

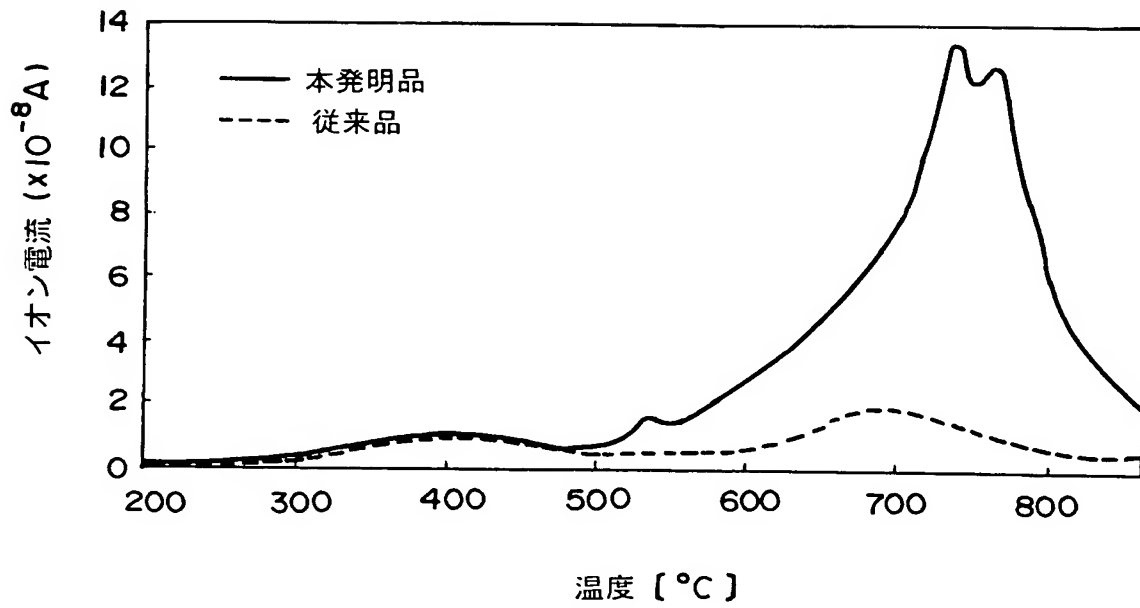
【図 1】



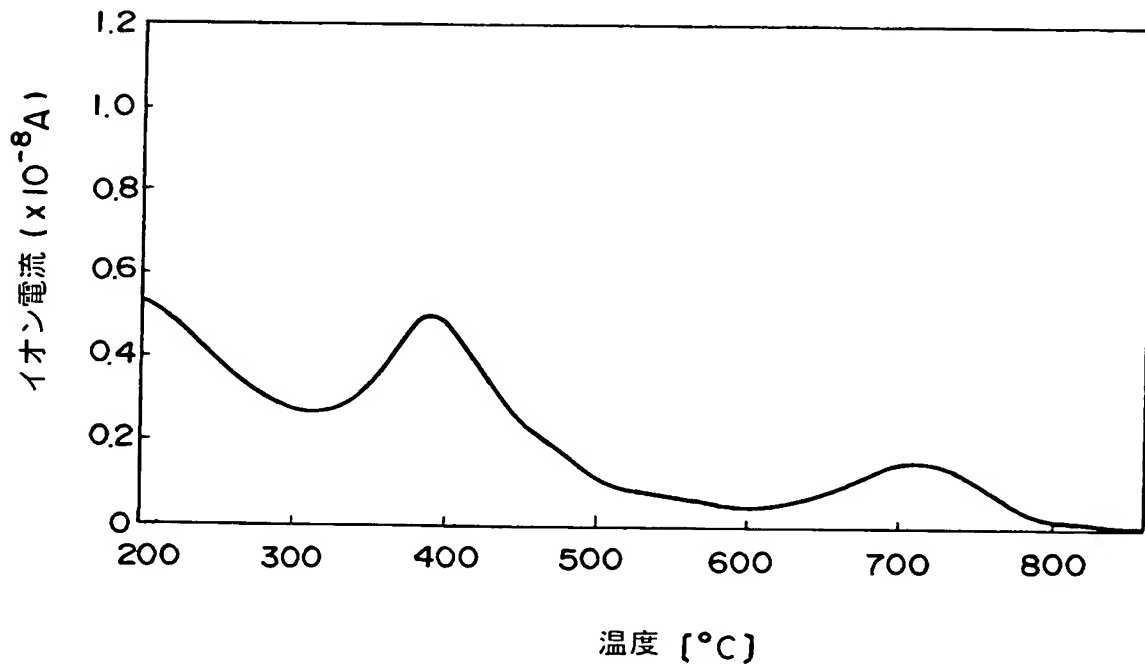
【図 2】



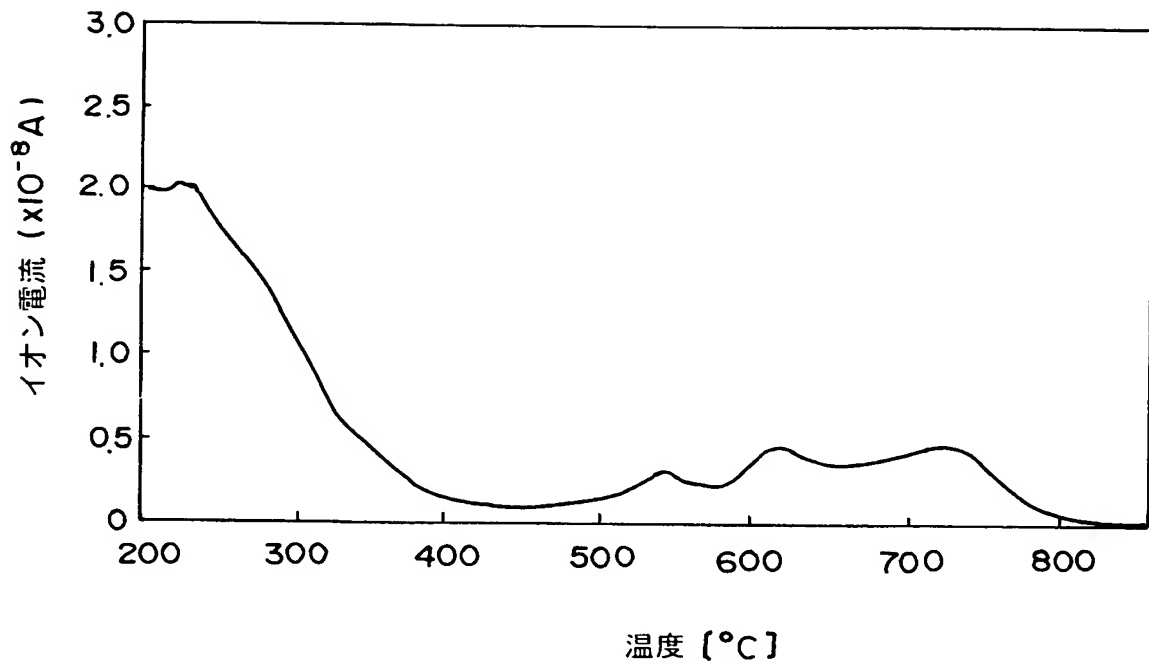
【図 3】



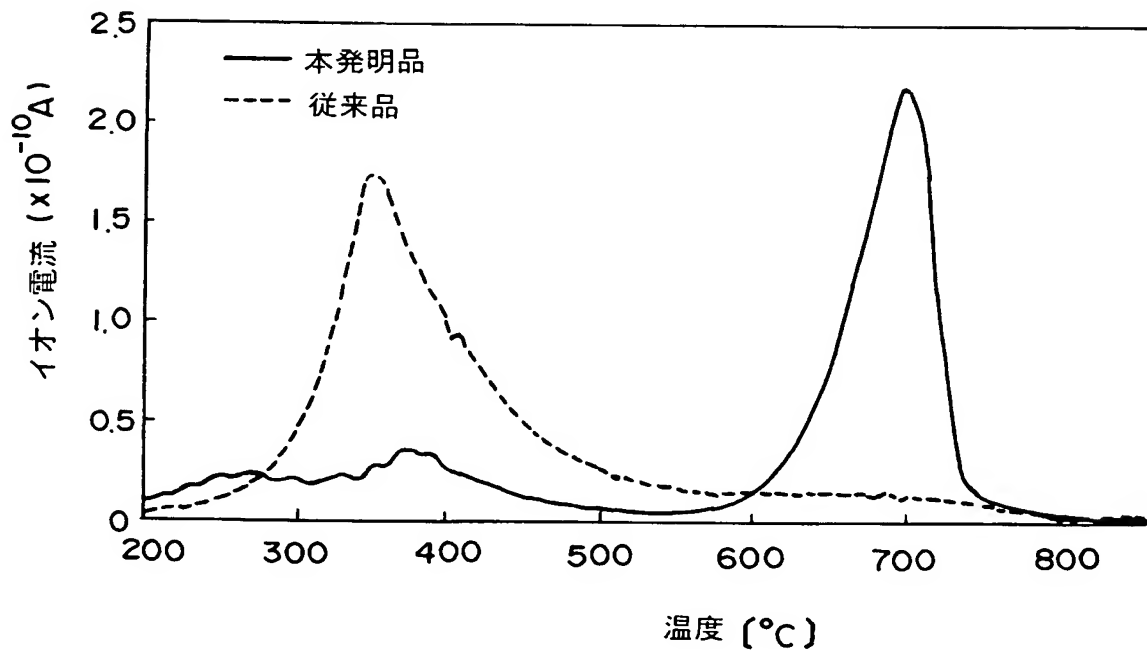
【図 4】



【図 5】



【図 6】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 可視光照射に対して従来品よりも高い光触媒活性を示すとともに、その光触媒活性が、安定性、持続性に優れている可視光活性型光触媒を提供する。

【解決手段】 二酸化チタンに、C、H、Sから選ばれた少なくとも1種類およびNがドーピングされている可視光活性型光触媒であって、該光触媒の粒子0.2gを10cm四方に均一層とした試料を容積1lのガスバッグ内に入れ、当初イソプロパノールガス濃度を1500ppm±150ppmとし、前記試料に、紫外線が遮光された蛍光灯光を、波長420nmにおける強度0.5mW/cm²で1時間照射後、生成したアセトンガス濃度が500ppm以上となるものを得る。

【選択図】 なし

特願 2 0 0 3 - 0 5 0 6 7 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 2 2 1 1 2 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都新宿区西新宿 1 丁目 2 6 番 2 号
氏 名 東芝セラミックス株式会社
2. 変更年月日 1 9 9 9 年 9 月 8 日
[変更理由] 住所変更
住 所 東京都新宿区西新宿七丁目 5 番 2 5 号
氏 名 東芝セラミックス株式会社